



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11326923 A**

A

(43) Date of publication of application: **26 . 11 . 99**

(51) Int. Cl.

**G02F 1/1339
C08G 59/50**(21) Application number: **10145024**(22) Date of filing: **11 . 05 . 98**(71) Applicant: **RICOH CO LTD**(72) Inventor: **MOCHIZUKI YUMI
YOSHIKAWA MASAO
KAMOI SUMIO****(54) SEALING AGENT FOR LIQUID CRYSTAL
DISPLAY ELEMENT AND LIQUID CRYSTAL
DISPLAY ELEMENT USING THE AGENT**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve resistance to liquid crystal and to decrease changes in the specific resistance of the liquid crystal by using an epoxy resin which is a liquid at a room temp. as the main component of a sealing agent and using a mixture of aromatic amines and aliphatic amines as the main component of a hardening agent.

SOLUTION: For a specified epoxy resin, a specified amine compd. as a hardening agent component are used as a sealing agent for a liquid crystal display element

of a film-type liquid crystal display element. Namely, a sealing agent for a liquid crystal display element essentially consisting of an epoxy resin which is a liquid at a room temp. and using a mixture of aromatic amines and aliphatic amines as the main components, is used. When a bisphenol type epoxy resin is used as the epoxy resin which is a liquid at a room temp., a hardened material having good physical characteristics such as chemical resistance and heat resistance can be obtd. and improves the resistance to liquid crystal. When a non-bisphenolic epoxy resin is used as the epoxy resin which is a liquid at a room temp., a flexible hardened material is obtd. and improves the adhesion property (peeling strength).

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-326923

(43) 公開日 平成11年(1999)11月26日

(51) Int.Cl.⁶

G 0 2 F 1/1339

C 0 8 G 59/50

識別記号

5 0 5

F I

G 0 2 F 1/1339

C 0 8 G 59/50

5 0 5

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願平10-145024

(22) 出願日

平成10年(1998)5月11日

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 望月 由美

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 吉川 雅夫

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 鶴井 澄男

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74) 代理人 弁理士 友松 英爾 (外1名)

(54) 【発明の名称】 液晶表示素子用シール剤およびそれを用いた液晶表示素子

(57) 【要約】

【課題】 基板としてプラスチックフィルムを用いた液晶表示素子に用いる、フィルム液晶セルの組立工程の加熱温度条件で、フィルムの屈曲に追従可能な可撓性を有し、かつ耐薬品性に優れたシール剤および該シール剤を使用した液晶表示素子の提供。

【解決手段】 室温で液状のエポキシ樹脂を主剤の主成分とし、硬化剤の主成分として、芳香族アミンと脂肪族アミンの混合物を用いることを特徴とするプラスチック基板を用いた液晶表示素子用シール剤および該シール剤の液晶表示素子への使用。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 室温で液状のエポキシ樹脂を主剤の主成分とし、硬化剤の主成分として、芳香族アミンと脂肪族アミンの混合物を用いることを特徴とするプラスチック基板を用いた液晶表示素子用シール剤。

【請求項 2】 室温で液状のエポキシ樹脂がビスフェノール型エポキシ樹脂（エポキシ 1）である請求項 1 記載の液晶表示素子用シール剤。

【請求項 3】 室温で液状のエポキシ樹脂がビスフェノール型エポキシ樹脂（エポキシ 1）と非ビスフェノール型エポキシ樹脂（エポキシ 2）の混合物である請求項 1 記載の液晶表示素子用シール剤。

【請求項 4】 エポキシ 2 がアルコール型エポキシである請求項 3 記載の液晶表示素子用シール剤。

【請求項 5】 エポキシ 2 がポリサルファイド変性エポキシである請求項 3 記載の液晶表示素子用シール剤。

【請求項 6】 エポキシ 2 がシリコンオイル変性エポキシである請求項 3 記載の液晶表示素子用シール剤。

【請求項 7】 シール剤が硬化触媒として酸を含むものである請求項 1～6 のいずれかに記載の液晶表示素子用シール剤。

【請求項 8】 酸がシリカである請求項 7 記載の液晶表示素子用シール剤。

【請求項 9】 芳香族アミンと脂肪族アミンが下記の要件を満足するものである請求項 1～8 のいずれかに記載の液晶表示素子用シール剤。

$W1/H1 > W2/H2$

（前記 W1 は芳香族アミンの組成比であり、W2 は脂肪族アミンの組成比である。前記 H1 と H2 はそれぞれ芳香族アミンと脂肪族アミンの活性水素当量を意味する）。

【請求項 10】 脂肪族アミンがアミノシランカップリング剤である請求項 1～9 のいずれかに記載の液晶表示素子用シール剤。

【請求項 11】 プラスチックフィルム基板の周辺をシール剤でシールされた液晶表示素子において、シール剤が請求項 1～10 のいずれかに記載のものであることを特徴とする液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プラスチックフィルムまたはシートを基板に用いた液晶表示素子（以下、フィルム型液晶表示素子とも言う。）に用いられる接着性、可撓性、耐熱性等が良好なシール剤および該シール剤を用いた液晶表示素子に関する。

【0002】

【従来技術】 液晶表示素子は、薄く軽量で消費電力が低いことから、パソコンやワープロ用のディスプレイを始めとした多くの表示ディスプレイとして使用されている。これら液晶表示素子としては基板にガラスを使用し

たもの（以下、ガラス型液晶表示素子とも言う。）が大部分を占めていたが、近年、いわゆるモバイル機器への液晶表示素子の搭載が進展するに伴い、軽量性や可破砕性の要求からプラスチックフィルムまたはシートを基板に用いた液晶表示セルが一部で用いられるようになってきた。

【0003】 液晶表示素子はシール剤により液晶を素子の基板に封入させた形態で使用がなされている。前記シール剤には液晶表示素子にかかる応力で破壊されない接着強度が必要であり、また、液晶分子と直接接するため、液晶分子に悪影響を及ぼさない性質や、さらに、プラスチックフィルムを基板に用いた液晶表示素子では曲面の表示へのニーズもあるため、可撓性も備えた総合的な特性が必要とされる。特に近年では、モバイル用途の拡大に伴い、従来よりも耐熱性の優れたシール剤への要求も高くなってきている。

【0004】 液晶表示素子のシール剤には熱硬化性エポキシ樹脂が用いられているが、ガラス基板を用いる液晶セルに対し、合成樹脂フィルムまたはシートを基板として用いるフィルム型の液晶セルでは、ガラス基板に比べて合成樹脂フィルムまたはシートの耐熱性が低いため、シール剤の硬化温度をガラス基板を用いる場合と同程度に高く設定できず、従ってシール剤の耐熱性が劣る欠点があった。

【0005】 また、フィルム型液晶表示素子では、ガラス型液晶表示素子ではほとんど必要とされない可撓性を具備しなければならない。このためフィルム型液晶素子では、ガラス型液晶表示素子とは異なるシール剤を用いたり、また、ガラス用シール剤を低い温度で硬化させて使用することがなされてきた。このため、フィルム型液晶表示素子では、ガラス表示素子に比べ、シール剤に必要とされる特性の中で、特に高温で保存すると、シール剤中に液晶が混入、膨潤することで引き起こされる接着強度の低下や、シール剤による液晶のスイッチング電流の増大による動作不良等の耐液晶性に問題があり、これを克服した信頼性の高いシール剤が求められていた。

【0006】 そこで、これらの問題を解決するため、特開昭 63-18523 では、フィルム表示素子用シール剤としてポリオール型のエポキシ樹脂を用いたシール剤が開示されている。これによりシール剤の可撓性と接着強度は達成できるが、80℃程度の高温下で液晶セルを保存すると、シール剤の膨潤や、液晶のスイッチング電流値が徐々に上昇し、耐熱性がまだ十分でない問題があった。

【0007】 また、特開平 9-12679 では、フィルム型液晶表示素子用シール剤として室温で液状のシリコン変性エポキシ樹脂を 10～50 重量部、室温で液状のビスフェノール型エポキシ樹脂を 90～50 重量部、室温で液状の 3 官能チオール硬化剤を 20～80 重量部、シランカップリング剤を 0.5～5.0 重量部、平

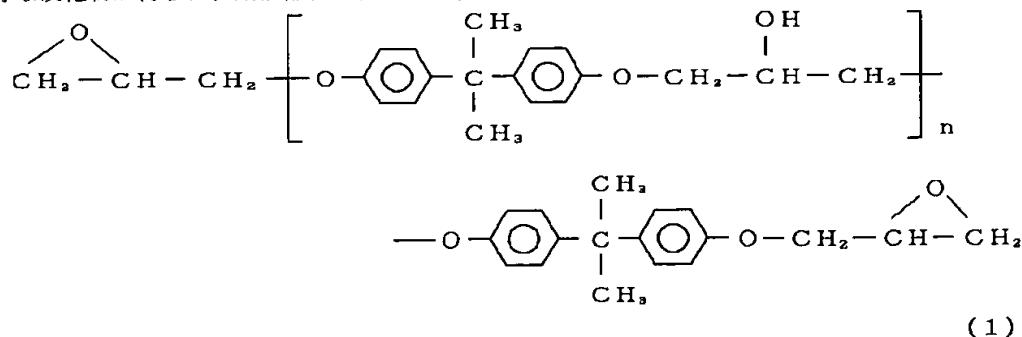
均粒径が1 μ m以下の無定型シリカを1～10重量部、平均粒径が2 μ m以下の無定型シリカ以外の無機充填剤を5～50重量部を必須成分として含有するシール剤が開示されているが、80℃程度の高温下で液晶セルを保存すると液晶のスイッチング電流値が徐々に上昇し、耐熱性がまだ十分でない問題があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、基板としてプラスチックフィルムを用いた液晶表示素子において、該素子のシール剤として、フィルム液晶セルの組立工程の加熱温度条件で、フィルムの屈曲に追従可能な可撓性を有し、かつ耐薬品性に優れたシール剤を使用することにより前記課題を解決した液晶表示素子を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記課題を解決するために、種々検討した結果、フィルム型液晶表示素子の液晶表示素子用シール剤として、特定のエポキシ樹脂に硬化剤成分として特定のアミン化合物を使用することで上記問題点が解決されることを見出し、本発明に到達することができた。すなわち、本発明者らは高い耐液晶性とフィルム型液晶表示素子用セルの組立工程の加熱温度条件で高い耐熱性と耐薬品性を与えるエポキシ樹脂と硬化剤について種々検討した結果、室温で液状のエポキシ樹脂を主剤の主成分とし、硬化剤の主成分として、芳香族アミンと脂肪族アミンの混合物を用いた液晶表示素子用シール剤に到達することができた。室温で液状のエポキシ樹脂として、ビスフェノール型エポキシ樹脂（エポキシ1）を用いると、耐薬品性、耐熱性等の物理特性が良好な硬化物が得られ、耐液晶性が向上する。*30



(nは、0または1である。)

【0012】ビスフェノールF型エポキシ樹脂

*また、室温で液状のエポキシ樹脂として、非ビスフェノール型エポキシ樹脂（エポキシ2）を用いると、可撓性硬化物が得られ、接着性（剥離強度）が向上するので、前記エポキシ1に加えてエポキシ2を混合したものが、プラスチック基板を用いた液晶表示素子用シール剤として好ましい。エポキシ2としては、アルコール型エポキシ、ポリサルファイド変性エポキシ、シリコーン変性エポキシ等の非ビスフェノール型エポキシの混合物、あるいはビスフェノールA型エポキシ単独を用いる。

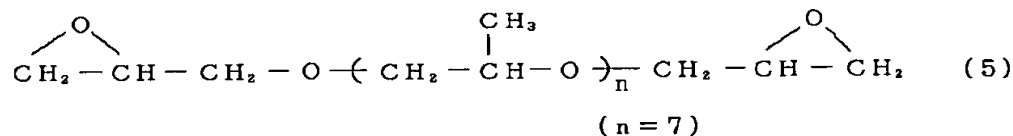
10 【0010】芳香族アミンで硬化したエポキシ樹脂は耐薬品性、耐熱性が非常に優れ、耐液晶性も優れた材料である。しかし、芳香族アミン硬化物は剛直な硬化物となり、十分な可撓性が得られない。また、芳香族アミンは常温で固体であり、エポキシ樹脂とのアダクト、あるいは、常温で液体の非反応性材料に溶解して、液状化しているが、保管状況によっては固化しやすい材料である。そこで、常温で液体の脂肪族アミンと混合することにより、硬化物に可撓性を与えたり、固化しにくくすることができる。また、前記脂肪族アミンの中でも高分子量の脂肪族アミンは可撓性硬化物を得やすいので、エポキシ2を配合する必要がなく、エポキシ1単独の方が好ましい場合がある。

20 【0011】本発明で用いられるビスフェノール型のエポキシ樹脂としては、ビスフェノール型のものであれば特にその種類に制限なく用いることができるが、例えば下記の一般式(1)で表されるビスフェノールA型のエポキシ樹脂や一般式(2)で表わされるビスフェノールF型のエポキシ樹脂が挙げられる。ビスフェノールA型エポキシ樹脂

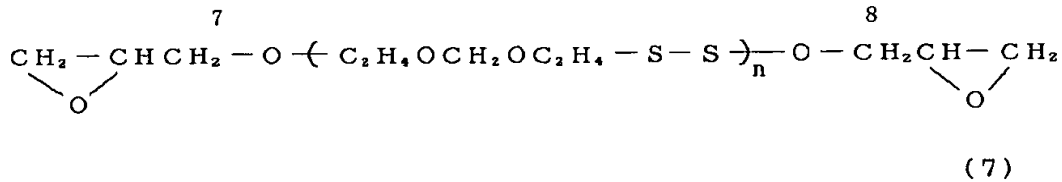
【化1】

※【化2】

※

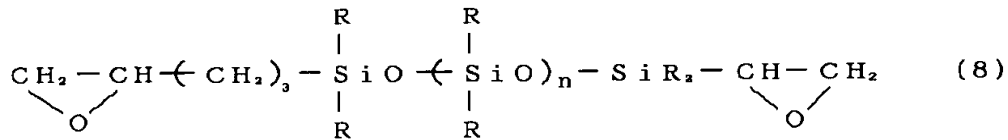

$$\text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \left(\text{O} - \text{CH}_2 \text{CH}_2 \right)_n \text{O} - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 \quad (3)$$
$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \end{array} - \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{O} - \text{CH} - \text{CH}_2 \end{array} \right)_n - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} - \text{CH}_2 \end{array} \right)_m - \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \end{array} \\
 (n + m = 3)
 \end{array}
 \quad (4)$$

$$\text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 \quad (6)$$

【化6】



前記ポリスルフィド変性エポキシ樹脂としては、FLEP-10、FLEP-50、FLEP-60、FLEP-80（商品名、東レチオコール社製）が挙げられる。

【0020】シリコンオイル変性エポキシ樹脂として*



（式中、Rはメチル基又はフェニル基を表わす）

前記エポキシ1とエポキシ2はおおの2種類以上のエポキシ樹脂が含まれていてもよい。

【0021】本発明で用いられる芳香族アミンとしては、ジアミノジフェニルメタン（DDM）、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジエチル-4, 4'-ジアミノフェニルメタン、ジメチルエチルメタフェニレンジアミン、DDMのエポキシアダクト物等が挙げられる。

【0022】本発明で用いられる脂肪族アミンとしては、メタキシレンジアミン、ジエチレントリアミン、ポリエーテルウレタンアミン、ポリアルキレングリコールポリアミン、ダイマー酸変性ポリアミド、ジエチルアミノプロピルアミン、ポリオキシエチレンジアミン等が挙げられる。なかでも脂肪族アミンとしては、第1級アミンが好ましい。また、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、さらにはN-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニルγ-アミノプロピルトリメトキシシランのようなアミノシランカップリング剤は硬化作用と同時に接着強度の向上作用を有するので好ましい。

【0023】前記芳香族アミンと脂肪族アミンの使用量は、下記の要件を満足するものが好ましい。

W1/H1 > W2/H2

（前記W1は芳香族アミンの組成比であり、W2は脂肪族アミンの組成比である。前記H1とH2はそれぞれ芳香族アミンと脂肪族アミンの活性水素当量を意味する）。前記芳香族アミンと脂肪族アミンの使用量が、前記の要件を満足しない場合には、脂肪族アミンの特性が支配的となり、耐液晶性が不足してくる。

【0024】本発明のシール剤には、該シール剤の硬化時間の短縮および／または硬化温度の低下のために硬化触媒を添加することができる。添加する硬化触媒の例としては、シリカ等の無機固体酸、クエン酸等の有機酸等を挙げることができる。硬化触媒として、前記のような

*は、分子骨格にSi-O結合を有し、両末端にエポキシ基を有する材料で、例えば下式（8）に示すような材料が挙げられる。

【化7】

酸を含有させることにより、例えば40℃以下の低温度で硬化反応が進み、低温化が達成できる。硬化触媒を含有しない場合、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン等の芳香族アミンは60℃以上の温度で硬化させる必要があるが、硬化触媒を混入させることにより、40℃での硬化が可能になる。この場合に、40℃程度で硬化後、120℃でさらにベークするが、最初（First Step）の硬化は基板を加圧しなからベークし、セルギャップだしを行うため、基板が変形、打痕後等の問題を軽減するため、低温下で行うことが好ましく、本発明のように40℃以下で硬化が実施できることは非常に有利である。また、硬化触媒として微粉末シリカを用いる場合には、その表面に存在するプロトン（-OH基が解離し、H⁺になる）により酸性触媒となるが、下記のようにシリカはシール剤を増粘する作用を奏するので、該増粘作用と触媒作用を兼用することが可能となる。

【0025】本発明のシール剤にはスクリーン印刷適合性のためフィラーを添加することができる。すなわち、シール剤は通常スクリーン印刷法により基板上に形成されるが、このためシール剤粘度は30～50Pa・S程度に粘度調整を行う必要があるが、そのために添加するフィラーの例としては、酸化チタン、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム等を挙げることが出来る。前記フィラーは単独あるいは複数で用いることが出来、エポキシ成分、硬化剤成分、あるいはその両方に添加することが出来る。添加の方法はホモジナイザーや3本ロールミルが適当である。フィラー添加量はエポキシ成分あるいは硬化剤成分の100重量部に対して10～70重量部が適当である。

【0026】本発明のシール剤には接着強度の向上のためシランカップリング剤を添加することが出来る。シランカップリング剤の例としては、前記のアミノシランカップリング剤の外に、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシ

ラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。前記シランカップリング剤の添加量はエポキシ樹脂 100 重量部に対して 0.5~20 重量部、好ましくは 1~10 重量部である。

【0027】プラスチックフィルム基板のベース材料としては、ポリカーボネートフィルム、ポリエーテルサルフォンフィルム、ポリサルフォンフィルム等がある。しかし、ベース基板単独ではガスバリア性、耐溶剤性等の諸特性が不十分のため基板の両面、あるいは片面にガスバリア層、保護膜等の無機あるいは有機物のコーティング膜が形成され、その上にITO膜が形成される。基板厚は総厚で 0.1~0.3mm である。

【0028】さらに本発明者らは、シール剤の耐液晶性に対する評価法について検討を行ったところ、シール剤を高温下で液晶中に保存し、保存後の液晶の固有抵抗値を計測することや、シール剤への液晶の膨潤度を計測することで、シール剤の耐液晶性がよく評価できることを確認でき、これら評価法によると、耐液晶性が悪いシール剤を高温下で保存した後の液晶は低い固有抵抗値となり、また、シール剤へ液晶が浸透膨潤しシール剤の重量が増加する。固有抵抗値が高いものは膨潤しない傾向となり、このような性能を有するシール剤は耐液晶性が高いと判定される。

【0029】（プラスチックフィルム基板を用いた液晶表示素子の製造方法）少なくとも 1 枚のプラスチックフィルム基板からなり、フォトリソグラフィ法等の公知の方法でパターン形成したITO電極が形成されている基板面の洗浄後、ポリアミド、ポリイミド等の配向膜をフレキシ印刷法で任意のパターンに印刷する。所定の温度でベーク後、ラビング処理し、液晶の配向処理を完成する。ラビングゴミを超音波ドライ洗浄で除去後、一方あるいは両方の基板に電極端子部に対応する位置の窓枠をあける（プレカット工程と略称する）。さらにゴミを完全に除去するために超音波洗浄（30~60KHzの超音波水洗浄と1MHz近傍の周波数での水洗浄）を実施する。

【0030】一方の基板にセルギャップを決定するプラスチックあるいは無機物からなる球状粒子のギャップ材を散布し、他方の基板には、本発明で示すシール剤をスクリーン印刷し、両基板の位置をアライメントし、重ね合わせる。重ね合わされた一対の基板はエアバッグ方式の加圧焼成器にセットし、60℃以下の温度でシールベークする。シール剤で固定された一対の基板を個々のセルに分断するためのカットを実施する（一般的には大面積基板に多数個のセルを配置する多数個取り工法を用いるため）。個々のセルに分割されたセルをさらに100℃以上の高温でベークしてシール剤の架橋反応を向上させる。この時のベークはセルをカセット等の治具に収納し、セルは無加圧でベークする。

【0031】液晶注入は気圧差を利用した真空法で注入する。注入後のセルは過剰に液晶が注入され、セルギャップの均一が充分でないので、プレスして過剰液晶を注入口から押し出した後に封止する。封止材はUV硬化型樹脂が生産性の点で優れているが、エポキシ系の熱硬化型樹脂でもよい。フロント側に偏光板あるいは位相差板つき偏光板を貼付する（TN型は偏光板、STN型は、位相差板つき偏光板）。リヤ側には反射板つき偏光板あるいは半透過板つき偏光板を貼付し、反射型、あるいは半透過式パネルとする。LCDユニットはさらに駆動回路や駆動回路とのコネクタを実装する。

【0032】最近携帯電話、PHS、カードページャー等の軽量、薄型の情報端末機が多く生産されてきたが、これらに求められる液晶材料特性はDuty比が1/16~1/64、低電圧、高速応答のSTN型液晶である。液晶材料は液晶表示素子に対する要求特性（例えばDuty比、駆動電圧、応答速度）によって材料の種類、配合比等を調整し、10種類程度の混合物となっているが、液晶に低電圧化や高速化を求めると、液晶材料が敏感になり、周辺材料の影響を受けやすくなることがわかった。すなわち、液晶のしきい値電圧（Vth）が1.5V以下、液晶の $\Delta\epsilon$ が10以上の材料を用いると、特に周辺材料の影響を受けやすく、液晶の比抵抗の低下に伴う消費電流の増加、配向性の劣化等の問題が発生する。従って、本発明は特に周辺材料の影響を受けやすい低電圧液晶材料を用いたPF-LCDにおいて、特に有効であり、他のシール剤料系では不可能な信頼性を達成した画期的なシール剤を提供するものである。

【0033】さらに本発明者らは、本発明のシール剤の耐液晶性に対する評価法について検討を行ったところ、シール剤を高温下で液晶中に保存し、保存後の液晶の固有抵抗値を計測することや、シール剤への液晶の膨潤度を計測することで、シール剤の耐液晶性がよく評価できることを確認でき、これら評価法によると、耐液晶性が悪いシール剤を高温下で保存した後の液晶は低い固有抵抗値となり、また、シール剤へ液晶が浸透膨潤しシール剤の重量が増加する。固有抵抗値が高いものは膨潤しない傾向となり、このような性能を有するシール剤は耐液晶性が高いと判定される。したがって、下記の実施例でもシール剤の耐液晶性に対する評価は、前記評価法によって行った。

【0034】以下、本発明の実施例を示す。

【0035】実施例1

下記の主剤成分（エポキシ成分）をホモジナイザー及び3本ロールミルを用いて混合し、エポキシ主剤を作製した。また、下記の硬化剤成分をホモジナイザーで混合し硬化剤を作製した。このようにして作製したエポキシ主剤3部と硬化剤1部を配合し、60℃で5時間、ついで120℃で2時間硬化させた。この硬化物約0.1gを液晶【ロディック（株）RDP-60429】1ml

中に投入し、85℃で4日間保存し、保存後の液晶の固有抵抗（以下、比抵抗と称す）と、保存前後のエポキシ硬化物の重量変化率（以下、膨潤率と称す）を測定し *

た。その結果、比抵抗は $1.8 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$ 、膨潤率は1.0（膨脹せず）であった。

【0036】

主剤（エポキシ成分）

高純度ビスフェノールA型エポキシ樹脂

〔油化シェルエポキシ（株）エピコートYL-980〕

100重量部

酸化チタン〔日本アエロジル（株）P-25〕

20重量部

アルミナ〔日本アエロジル（株）Al₂O₃-C〕

8重量部

硬化剤（硬化剤成分）

アンカミンZ（芳香族アミン）（AIR PRODUCTS社）

90重量部

ジェファーマミンT-403

（HUNTSMAN社）（脂肪族アミン）

10重量部

主剤／硬化剤＝30／10

【0037】また、ITO付きフィルム〔帝人（株）AM7015C、F-100-300〕のITO層をエッチング剥離した基板の上にスクリーン印刷した前記配合品を挟み込み、同様条件で硬化させ、その90度剥離強度（以下、剥離強度と称す）を測定したところ、剥離面は基板とコート層の界面であり、基板表面との密着性は充分であった。

※じ方法で1/32 Duty比のSTNパネルを作製した。用いたシール剤は下記の主剤と硬化剤、液晶はロデック（株）RDP-60429である。この液晶のV_{th}は1.38V、またΔεは12.9であった。シール剤の硬化条件は60℃で5時間、120℃で2時間であった。得られたパネルの信頼性は以下の通りである。

20 【0039】

【0038】次に前述したPF-LCDの製造方法と同※

【表1】

	電流変化率 (R/R ₀)	シール周辺の配向不良
85℃500時間放置後	1.7	なし
60℃90%500時間放置後	1.0	なし

【0040】実施例2

★化剤の配合を下記に変えた以外は実施例1と同様にして評価を行った。

実施例1のエポキシ樹脂を下記のものに変え、主剤と硬★

主剤（エポキシ成分）

高純度ビスフェノールA型エポキシ樹脂

〔油化シェルエポキシ（株）エピコートYL-980〕

70重量部

アルコール型2官能エポキシ樹脂

〔三洋化成（株）グリシエールBPP350〕

30重量部

酸化チタン〔日本アエロジル（株）P-25〕

20重量部

無定型シリカ〔日本アエロジル（株）R-805〕

10重量部

シランカップリング剤〔信越シリコーン社KBM403〕

5重量部

硬化剤（硬化剤成分）

アンカミン（芳香族アミン）

90重量部

ジェファーマミンT-403（脂肪族アミン）

10重量部

主剤／硬化剤＝7／1

結果

液晶比抵抗

$2.5 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$

膨潤率

1.0

剥離強度

350g/5mm

【0041】次に前述したPF-LCDの製造方法と同じ方法で1/32 Duty比のSTNパネルを作製した。用いたシール剤は下記の主剤と硬化剤、液晶はロデ

ック（株）RDP-60429である。この液晶のV_{th}は1.38V、またΔεは12.9であった。シール剤の硬化条件は60℃で5時間、120℃で2時間

で、得られたパネルの信頼性は以下の通りである。

*【表2】

【0042】

*

	電流変化率 (R/R_0)	シール周辺の配向不良
85℃500時間放置後	1.8	なし
60℃90%500時間放置後	1.0	なし

【0043】実施例3

※化剤の配合を下記に変えた以外は実施例1と同様にして

実施例1のエポキシ樹脂を下記のものに変え、主剤と硬化剤

評価を行った。

主剤 (エポキシ成分)

高純度ビスフェノールA型エポキシ樹脂

〔油化シェルエポキシ (株) エピコートYL-980〕

90重量部

アルコール型2官能エポキシ樹脂

〔三洋化成 (株) グリシェールBP300P〕

10重量部

酸化チタン〔日本アエロジル (株) P-25〕

20重量部

アルミナ〔日本アエロジル (株) Al₂O₃-C〕

10重量部

シランカップリング剤〔信越シリコン社KBM403〕

10重量部

硬化剤 (硬化剤成分)

アデカハードナーEH-531〔旭電化工業〕 (芳香族アミン)

95重量部

ジェファーマインD-400 (脂肪族アミン)

5重量部

主剤/硬化剤=8/1

結果

液晶比抵抗

$2.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$

膨潤率

1.0

剥離強度

320g/5mm

【0044】次に前述したPF-LCDの製造方法と同じ方法で1/32Duty比のSTNパネルを作製し

★剤の硬化条件は60℃で5時間、120℃で4時間で、

た。用いたシール剤は下記の主剤と硬化剤、液晶はRC

30 得られたパネルの信頼性は以下の通りである。

4087〔チッソ (株)〕である。この液晶のVthは

【0045】

1.38V、またΔεは12.4の材料である。シール★

【表3】

	電流変化率 (R/R_0)	シール周辺の配向不良
85℃500時間放置後	1.8	なし
60℃90%500時間放置後	1.2	なし

【0046】実施例4

☆化剤の配合を下記に変えた以外は実施例1と同様にして

実施例1のエポキシ樹脂を下記のものに変え、主剤と硬化剤

評価を行った。

主剤 (エポキシ成分)

高純度ビスフェノールA型エポキシ樹脂

〔油化シェルエポキシ (株) エピコートYL-980〕

95重量部

アルコール型2官能エポキシ樹脂

〔三洋化成 (株) グリシェールPP300P〕

5重量部

酸化チタン〔日本アエロジル (株) P-25〕

20重量部

15

アルミナ〔日本アエロジル(株) Al_2O_3-C 〕
 シランカップリング剤〔信越シリコン社KBM403〕
 硬化剤(硬化剤成分)
 アンカミンZ(芳香族アミン)
 ジェファーマインD-230(脂肪族アミン)
 主剤/硬化剤=7/1

結果 液晶比抵抗 $3.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$
 膨潤率 1.0
 剥離強度 $400 \text{ g}/5 \text{ mm}$

【0047】次に前述したPF-LCDの製造方法と同じ方法で1/32 Duty比のSTNパネルを作製した。用いたシール剤は下記の主剤と硬化剤、液晶はRC4087〔チッソ(株)〕である。この液晶のVthは1.38V、また $\Delta \epsilon$ は12.4の材料である。シール*

* 剤の硬化条件は60℃で5時間、120℃で2時間で、得られたパネルの信頼性は以下の通りである。

【0048】

【表4】

	電流変化率 (R/R_0)	シール周辺の配向不良
85℃500時間放置後	1.7	なし
60℃90%500時間放置後	1.0	なし

【0049】実施例5

※ 剤の配合を下記に変えた以外は実施例1と同様な評価

実施例1のエポキシ樹脂を下記のものに変え、主剤と硬※

を行った。

主剤(エポキシ成分)

高純度ビスフェノールA型エポキシ樹脂

〔油化シェルエポキシ(株) エピコートYL-980〕

95重量部

アルコール型3官能エポキシ樹脂

〔油化シェルエポキシ(株) ヘロキシHM-505P〕

5重量部

酸化チタン〔日本アエロジル(株) P-25〕

20重量部

アルミナ〔日本アエロジル(株) Al_2O_3-C 〕

10重量部

シランカップリング剤〔信越シリコン社KBM403〕

8重量部

硬化剤(硬化剤成分)

アルカミンZ(芳香族アミン)

95重量部

ジェファーマインT-403(脂肪族アミン)

5重量部

主剤/硬化剤=9/1

結果 液晶比抵抗 $4 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$
 膨潤率 1.0
 剥離強度 $290 \text{ g}/5 \text{ mm}$

【0050】次に前述したPF-LCDの製造方法と同じ方法で1/32 Duty比のSTNパネルを作製した。用いたシール剤は下記の主剤と硬化剤、液晶はRC4087〔チッソ(株)〕である。この液晶のVthは1.38V、また $\Delta \epsilon$ は12.4の材料である。シール★

★ 剤の硬化条件は60℃で5時間、120℃で2時間で、得られたパネルの信頼性は以下の通りである。

【0051】

【表5】

	電流変化率 (R/R_0)	シール周辺の配向不良
85℃500時間放置後	1. 3	なし
60℃90%500時間放置後	1. 0	なし

【0052】実施例6

* 化剤の配合を下記に変えた以外は実施例1と同様にして

実施例1のエポキシ樹脂を下記のものに変え、主剤と硬* 評価を行った。

主剤 (エポキシ成分)

高純度ビスフェノールA型エポキシ樹脂

〔油化シェルエポキシ (株) エピコートYL-980〕

70重量部

ポリサルファイド変性エポキシ樹脂

〔東レチオコール (株) フレップ50〕

30重量部

酸化チタン〔日本アエロジル (株) P-25〕

30重量部

アルミナ〔日本アエロジル (株) Al_2O_3-C 〕

10重量部

シランカップリング剤〔信越シリコーン社KBM403〕

10重量部

硬化剤 (硬化剤成分)

アルカミンZ (芳香族アミン)

85重量部

ジェファーマインD-400 (脂肪族アミン)

15重量部

主剤/硬化剤=6/1

結果	液晶比抵抗	$4.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$
	膨潤率	1. 0
	剥離強度	270 g/5mm

【0053】次に前述したPF-LCDの製造方法と同じ方法で1/32 Duty比のSTNパネルを作製し

※ 剤の硬化条件は60℃で5時間、120℃で2時間で、得られたパネルの信頼性は以下の通りである。

た。用いたシール剤は下記の主剤と硬化剤、液晶はRC

【0054】

4087〔チッソ (株)〕である。この液晶のVthは 30 【表6】

1.38V、また $\Delta\epsilon$ は12.4の材料である。シール※

	電流変化率 (R/R_0)	シール周辺の配向不良
85℃500時間放置後	1. 8	なし
60℃90%500時間放置後	1. 0	なし

【0055】実施例7

★ 化剤の配合を下記に変えた以外は実施例1と同様にして

実施例1のエポキシ樹脂を下記のものに変え、主剤と硬★ 評価を行った。

主剤 (エポキシ成分)

高純度ビスフェノールA型エポキシ樹脂

〔油化シェルエポキシ (株) エピコートYL-980〕

80重量部

アルコール型2官能エポキシ樹脂

〔三洋化成 (株) グリシエールBPP350〕

20重量部

酸化チタン〔日本アエロジル (株) P-25〕

20重量部

アルミナ〔日本アエロジル (株) Al_2O_3-C 〕

10重量部

シランカップリング剤〔信越シリコーン社KBM403〕

5重量部

硬化剤（硬化剤成分）

アデカハードナーEH-531（芳香族アミン）

80重量部

ジェファーマンT-403（脂肪族アミン）

20重量部

主剤／硬化剤＝8／1

結果 液晶比抵抗 $1.5 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$
 膨潤率 1.0
 剥離強度 $310 \text{g}/5 \text{mm}$

【0056】次に前述したPF-LCDの製造方法と同じ方法で1/32Duty比のSTNパネルを作製した。用いたシール剤は下記の主剤と硬化剤、液晶はロデック（株）RDP-60429である。この液晶のVthは1.38V、また $\Delta\epsilon$ は12.9であった。シール剤の硬化条件は60℃で5時間、120℃で2時間で、得られたパネルの信頼性は以下の通りである。

【0057】
【表7】

	電流変化率 (R/R_0)	シール周辺の配向不良
85℃500時間放置後	1.5	なし
60℃90%500時間放置後	1.0	なし

【0058】実施例8 ※化剤の配合を下記に変えた以外は実施例1と同様にして実施例1のエポキシ樹脂を下記のものに変え、主剤と硬化剤の評価を行った。

主剤（エポキシ成分）

高純度ビスフェノールA型エポキシ樹脂

〔油化シェルエポキシ（株）エピコートYL-980〕

80重量部

ポリサルファイド変性エポキシ樹脂

〔東レチオコール（株）フレップ50〕

20重量部

酸化チタン〔日本アエロジル（株）P-25〕

20重量部

アルミナ〔日本アエロジル（株）Al₂O₃-C〕

10重量部

シランカップリング剤〔信越シリコン社KBM403〕

8重量部

硬化剤（硬化剤成分）

アルカミンZ（芳香族アミン）

80重量部

ジェファーマンD-400（脂肪族アミン）

20重量部

主剤／硬化剤＝7／1

結果 液晶比抵抗 $1.2 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$
 膨潤率 1.0
 剥離強度 $330 \text{g}/5 \text{mm}$

【0059】次に前述したPF-LCDの製造方法と同じ方法で1/32Duty比のSTNパネルを作製した。用いたシール剤は下記の主剤と硬化剤、液晶はロデック（株）RDP-60429E059である。この液晶のVthは1.38V、また $\Delta\epsilon$ は12.9であつた。シール剤の硬化条件は60℃で5時間、120℃で2時間で、得られたパネルの信頼性は以下の通りである。

【0060】
【表8】

	電流変化率 (R/R_0)	シール周辺の配向不良
85℃500時間放置後	1.3	なし
60℃90%500時間放置後	1.1	なし

【0061】比較例1

* 様にして評価を行った。結果は以下の通りであった。主
 剤 (エポキシ成分)

実施例1の硬化剤を下記のポリアミドアミン型に変え、
 主剤と硬化剤の配合を下記に変えた以外は実施例1と同*

高純度ビスフェノールA型エポキシ樹脂

〔油化シェルエポキシ (株) エピコートYL-980〕

70重量部

アルコール型2官能エポキシ樹脂

〔三洋化成 (株) グリシェールBPP350〕

30重量部

酸化チタン〔日本アエロジル (株) P-25〕

20重量部

無定型シリカ〔日本アエロジル (株) R-805〕

10重量部

シランカップリング剤〔信越シリコン社KBM403〕

3重量部

硬化剤 (硬化剤成分)

ポリアミド型アミン〔トーマイド296 (富士化成)〕

100重量部

主剤/硬化剤=100/40

結果

液晶比抵抗

$8.7 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$

膨潤率

1.8

剥離強度

360g/5mm

【0062】次に前述したPF-LCDの製造方法と同じ方法で1/32 Duty比のSTNパネルを作製した。用いたシール剤は下記の主剤と硬化剤、液晶はロデック (株) RDP-60429である。この液晶のVthは1.38V、また $\Delta \varepsilon$ は12.9であった。シー※30

※ル剤の硬化条件は60℃で5時間、120℃で2時間で、得られたパネルの信頼性は以下の通りである。

【0063】

【表9】

	電流変化率 (R/R_0)	シール周辺の配向不良
85℃500時間放置後	3.2	あり
60℃90%500時間放置後	3.2	あり

【0064】比較例2

★化剤の配合を下記に変えた以外は実施例1と同様にして
 評価を行った。結果は以下の通りであった。

実施例1のエポキシ樹脂を下記のものに変え、主剤と硬★

主剤 (エポキシ成分)

高純度ビスフェノールA型エポキシ樹脂

〔油化シェルエポキシ (株) エピコートYL-980〕

70重量部

アルコール型2官能エポキシ樹脂

〔三洋化成 (株) グリシェールBPP350〕

30重量部

酸化チタン〔日本アエロジル (株) P-25〕

20重量部

アルミナ〔日本アエロジル (株) AI₂O₃-C〕

10重量部

シランカップリング剤〔信越シリコン社KBM403〕

5重量部

硬化剤 (硬化剤成分)

50

23

3官能チオール THIEC-BMPA (淀化学)
無定型シリカ (日本アエロジル (株) R-805)
主剤/硬化剤=13/1

結果 液晶比抵抗 $3.5 \times 10^9 \Omega \text{cm}$
膨潤率 1.3
剥離強度 $450 \text{g}/5 \text{mm}$

【0065】次に前述したPF-LCDの製造方法と同じ方法で1/32 Duty比のSTNパネルを作製した。用いたシール剤は下記の主剤と硬化剤、液晶はロデック (株) RDP-60429である。この液晶のV_{th}は1.38V、またΔεは12.9であった。シー*

*ル剤の硬化条件は60℃で5時間、120℃で2時間で、得られたパネルの信頼性は以下の通りである。

【0066】

【表10】

	電流変化率 (R/R ₀)	シール周辺の配向不良
85℃500時間放置後	3.5	あり
60℃90%500時間放置後	2.0	なし

【0067】比較例3

実施例1のエポキシ樹脂を下記のものに変え、主剤と硬※

※化剤の配合を下記に変えた以外は実施例1と同様にして評価を行った。

主剤 (エポキシ成分)

高純度ビスフェノールA型エポキシ樹脂

〔油化シェルエポキシ (株) エピコートYL-980〕

100重量部

酸化チタン〔日本アエロジル (株) P-25〕

20重量部

アルミナ〔日本アエロジル (株) A1₂O₃-C〕

10重量部

シランカップリング剤〔信越シリコーン社KBM403〕

5重量部

硬化剤 (硬化剤成分)

芳香族アミン型硬化剤〔アンカミンZ (ACIジャパン)〕

100重量部

無定型シリカ〔日本アエロジル (株) R-805〕

5重量部

主剤/硬化剤=56/10

結果 液晶比抵抗 $3.7 \times 10^9 \Omega \text{cm}$
膨潤率 1.0
剥離強度 $80 \text{g}/5 \text{mm}$

剥離強度が小さく、セル化工程でシールはがれが発生したため、パネル評価は未実施。

【0068】

【効果】1. 請求項1～3および9

耐液晶性が飛躍的に向上する。特に、高温信頼性、例えば85℃放置試験を実施しても、液晶の種類を問わず、液晶の比抵抗値変化が小さいシール剤を提供できる。

2. 請求項4～6

硬化物の可撓性、基板に対する接着性がさらに向上する。

3. 請求項7～8

40℃以下の低温度で硬化反応が進み、低温化が達成できる。

★

★4. 請求項10

前記請求項1の効果に加えて、硬化作用と同時に接着強度の向上作用を有するシール剤を提供できる。

5. 請求項11

本発明のシール剤を用いた液晶表示素子は特に信頼性に優れる。高温放置試験では、85℃500時間以上は達成できる。すなわち、液晶の消費電流変化率が小さく、シール剤近傍の配向不良がなく、液晶応答性変化のない高信頼性液晶表示素子を提供できる。また、フレキシブルなプラスチックフィルム基板に対応した硬化物となっており、高い剥離強度を有する。その結果、製造プロセス及び信頼性試験でシール部が剥離することなく、高信頼性のシール接着性が達成できる。